

**Auswertung KTBL-VDLUFA-Ringversuch Biogas 2018:
Rohnährstoffe an Maissilage
*Report for KTBL VDLUFA Proficiency Test Biogas 2018:
Composition of Maize Silage***



VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH
Teichstr. 35
D-34130 Kassel
Telefon: +49-5 61-9 79 67 50
Fax: +49-5 61-2 02 36 90
Peter.Tillmann@vdlufa.de
<http://www.vdlufa-nirs.de>

Raps
Erbsen
Silomais
Grassilage
Maissilage
Braugerste
Backweizen

Nur für den internen Gebrauch der Teilnehmer an diesem Ringversuch

For internal use of proficiency test biogas participants only

Copyright ©2019

VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH, Teichstr. 35, D-34130 Kassel

Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Bartningstr. 49, 64289 Darmstadt

Alle Rechte vorbehalten. Das Vervielfältigen, das Verarbeiten oder die Verbreitung dieser Schrift oder von Teilen daraus ist ohne schriftliche Genehmigung untersagt.

All rights reserved. Duplicating, processing or distribution of this document or parts of it is without written permission prohibited.

6. Juni 2019

2. Seite

VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA VDLUFA

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Abkürzungen / Abbreviations | 7 |
| 2 | Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test | 8 |
| 3 | Merkmal / Constituent: Rohasche / Crude ash | 12 |
| 3.1 | Anmerkungen / Annotations | 12 |
| 3.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 12 |
| 3.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 14 |
| 3.4 | Einzelproben / Single Samples | 17 |
| 4 | Merkmal / Constituent: Rohprotein / Crude protein | 20 |
| 4.1 | Anmerkungen / Annotations | 20 |
| 4.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 20 |
| 4.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 22 |
| 4.4 | Einzelproben / Single Samples | 25 |
| 5 | Merkmal / Constituent: Rohfaser / Crude fiber | 28 |
| 5.1 | Anmerkungen / Annotations | 28 |
| 5.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 28 |
| 5.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 30 |
| 5.4 | Einzelproben / Single Samples | 33 |
| 6 | Merkmal / Constituent: Rohfett / Crude fat | 36 |
| 6.1 | Anmerkungen / Annotations | 36 |
| 6.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 36 |
| 6.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 38 |
| 6.4 | Einzelproben / Single Samples | 41 |
| 7 | Merkmal / Constituent: Stärke / Starch | 44 |
| 7.1 | Anmerkungen / Annotations | 44 |
| 7.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 44 |
| 7.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 46 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 7.4 | Einzelproben / Single Samples | 49 |
| 8 | Merkmal / Constituent: Zucker / Sugar | 52 |
| 8.1 | Anmerkungen / Annotations | 52 |
| 8.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 52 |
| 8.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 54 |
| 8.4 | Einzelproben / Single Samples | 57 |
| 9 | Merkmal / Constituent: aNDFom | 60 |
| 9.1 | Anmerkungen / Annotations | 60 |
| 9.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 60 |
| 9.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 62 |
| 9.4 | Einzelproben / Single Samples | 65 |
| 10 | Merkmal / Constituent: ADFom | 68 |
| 10.1 | Anmerkungen / Annotations | 68 |
| 10.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 68 |
| 10.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 70 |
| 10.4 | Einzelproben / Single Samples | 73 |
| 11 | Merkmal / Constituent: ADL | 76 |
| 11.1 | Anmerkungen / Annotations | 76 |
| 11.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 76 |
| 11.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 78 |
| 11.4 | Einzelproben / Single Samples | 81 |
| 12 | Merkmal / Constituent: Elos / Cellulase | 84 |
| 12.1 | Anmerkungen / Annotations | 84 |
| 12.2 | Laborbeurteilung / Proficiency Test | 84 |
| 12.3 | Methodenbeschreibung / Method Description . . . | 86 |
| 12.4 | Einzelproben / Single Samples | 89 |

| | |
|--|------------|
| 13 Merkmal / Constituent: Eulos / Cellulase | 92 |
| 13.1 Anmerkungen / Annotations | 92 |
| 13.2 Laborbeurteilung / Proficiency Test | 92 |
| 13.3 Methodenbeschreibung / Method Description | 94 |
| 13.4 Einzelproben / Single Samples | 97 |
| 14 Anmerkungen | 100 |
| 15 Anhang / Appendix | 101 |
| 15.1 Rohasche / Crude ash | 102 |
| 15.1.1 z-Werte / z Scores | 102 |
| 15.1.2 Einzelwerte / Single Values | 102 |
| 15.2 Rohprotein / Crude protein | 104 |
| 15.2.1 z-Werte / z Scores | 104 |
| 15.2.2 Einzelwerte / Single Values | 104 |
| 15.3 Rohfaser / Crude fiber | 106 |
| 15.3.1 z-Werte / z Scores | 106 |
| 15.3.2 Einzelwerte / Single Values | 106 |
| 15.4 Rohfett / Crude fat | 108 |
| 15.4.1 z-Werte / z Scores | 108 |
| 15.4.2 Einzelwerte / Single Values | 108 |
| 15.5 Stärke / Starch | 110 |
| 15.5.1 z-Werte / z Scores | 110 |
| 15.5.2 Einzelwerte / Single Values | 110 |
| 15.6 Zucker / Sugar | 112 |
| 15.6.1 z-Werte / z Scores | 112 |
| 15.6.2 Einzelwerte / Single Values | 112 |
| 15.7 aNDFom | 114 |
| 15.7.1 z-Werte / z Scores | 114 |
| 15.7.2 Einzelwerte / Single Values | 114 |
| 15.8 ADFom | 116 |

| | | |
|---------|-----------------------------|-----|
| 15.8.1 | z-Werte / z Scores | 116 |
| 15.8.2 | Einzelwerte / Single Values | 116 |
| 15.9 | ADL | 118 |
| 15.9.1 | z-Werte / z Scores | 118 |
| 15.9.2 | Einzelwerte / Single Values | 118 |
| 15.10 | Elos / Cellulase | 120 |
| 15.10.1 | z-Werte / z Scores | 120 |
| 15.10.2 | Einzelwerte / Single Values | 120 |
| 15.11 | Eulos / Cellulase | 122 |
| 15.11.1 | z-Werte / z Scores | 122 |
| 15.11.2 | Einzelwerte / Single Values | 122 |

1 Abkürzungen / Abbreviations

| | |
|-------------|--|
| CV_r | Wiederholvariationskoeffizient <i>Coefficient of variation for repeatability</i> |
| CV_R | Vergleichsvariationskoeffizient <i>Coefficient of variation for reproducibility</i> |
| m | Mittelwert <i>mean value</i> |
| n | Einzelwerte <i>single results</i> |
| n_1 | gültige Einzelwerte in der Auswertung <i>valid single results in report</i> |
| p | Labore im Ringversuch <i>laboratories in proficiency test</i> |
| p_1 | gültige Labore in der Auswertung <i>valid laboratories in report</i> |
| r | Wiederholbarkeit (-grenze) <i>repeatability (limit)</i> |
| R | Vergleichbarkeit (-sgrenze) <i>reproducibility (limit)</i> |
| s_r | Wiederholstandardabweichung <i>repeatability standard deviation</i> |
| s_R | Vergleichsstandardabweichung <i>reproducibility standard deviation</i> |
| SD | Standardabweichung <i>standard deviation</i> |
| tol_{up} | obere Toleranzgrenze <i>upper tolerance level</i> |
| tol_{low} | untere Toleranzgrenze <i>lower tolerance level</i> |
| x_a | "Wahrer Wert" , (s. Kap. 2) <i>"true value" , (s. chap. 2)</i> |
| Δ | Differenz <i>difference</i> |

2 Aufbau des Ringversuchs / Design of Proficiency Test

Material/Materials : 4 Proben/Samples: Silage, frisch, Silage, vermahlen

| | | MS 6 | MS 7 | MS 16 | MS 17 |
|----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Rohasche / Crude ash | [% TM] | 3.67 | 4.40 | 3.76 | 4.40 |
| Rohprotein / Crude protein | [% TM] | 7.48 | 6.98 | 7.71 | 7.11 |
| Rohfaser / Crude fiber | [% TM] | 19.03 | 23.32 | 19.13 | 22.95 |
| Rohfett / Crude fat | [% TM] | 3.61 | 2.54 | 3.68 | 2.54 |
| Stärke / Starch | [% TM] | 36.55 | 27.93 | 36.34 | 28.80 |
| Zucker / Sugar | [% TM] | 0.80 | 1.53 | 0.68 | 1.49 |
| aNDFom | [% TM] | 36.45 | 47.04 | 36.56 | 46.01 |
| ADFom | [% TM] | 21.61 | 26.39 | 21.71 | 25.59 |
| ADL | [% TM] | 2.08 | 3.36 | 1.87 | 3.03 |
| Elos / Cellulase | [% TM] | 72.14 | 66.60 | 72.14 | 67.01 |
| Eulos / Cellulase | [% TM] | 25.40 | 29.13 | 25.54 | 28.83 |

"wahrer Wert" / "True value" : Mittelwert der Analysen / *mean value of results*

Versand / Distribution : Maissilage (frisch), und die identischen Proben (getrocknet und vermahlen)

Methoden / Methods : chemische Analysen und NIRS-Messungen

Chemische Analysen / chemical analyses:

| | |
|----------------------------|--------------|
| Rohasche / crude ash | VDLUFA 3.1.1 |
| Rohprotein / crude protein | VDLUFA 4.1.1 |
| Rohfaser / crude fiber | VDLUFA 6.1.1 |
| Rohfett / crude fat | VDLUFA 5.1.1 |
| Stärke / starch | VDLUFA 7.2.1 |
| Zucker / sugar | VDLUFA 7.1.1 |
| oNDFom, NDF | VDLUFA 6.5.1 |
| ADFom, ADF | VDLUFA 6.5.2 |
| ADL | VDLUFA 6.5.3 |
| Elos, Eulos / Cellulase | VDLUFA 6.6.1 |

NIRS-Messungen / NIRS measurements: Kodiert mit 100er-Ziffern, encoded with leading 100 numbers

Labore mit chemischen und NIRS-Analysen sind durch identischen zweistellige Endziffern zu erkennen, z.B. 8 und 108

Ringversuch / Proficiency test : mit 3 Wiederholungen je Labor
with 3 repeats per laboratory

Organisation : VDLUFA NIRS GmbH, Kassel und KTBL e.V., Darmstadt

Zeitraum / Time frame : Oktober 2018-Januar 2019

Labore / Participating laboratories : (Kodierung: siehe individuelle Information
Codes: see individual information)

BfUL, Nossen
 BioPower Services, Bordesholm
 Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig
 JKI, Braunschweig
 Landwirtschaftliche Kommunikations- und Servicegesellschaft mbH, Licht
 Leibniz-Institut ATB, Potsdam
 LfL Grub, Poing
 LTZ Augustenberg, Karlsruhe
 LUFA NRW, Münster
 LUFA Rostock, Rostock
 Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V., Pirmasens
 Südzucker, Rain
 Synlab, Jena

Berechnungen / Calculations : Berechnung nach ISO 5725, Darstellung nach Pocklington
calculated accord. to ISO 5725, displayed accord. to Pocklington

Terminologie / Terminology : Gemäß ISO 5725 werden Einzelwerte als Ausreißer bestimmt,
 die nicht zu den übrigen Werten dieses Labors passen (Typ A).

Ferner werden alle Werte eines Labors markiert, wenn der
 Labormittelwert dieses Labors statistisch signifikant von dem
 Mittelwert aller Labore abweicht (Typ B) oder die laborin-
 terne Streuung erhöht ist (Typ C).

Bei allen drei Typen von Ausreißern wird unterschieden, ob
 diese Ausreißer signifikant auf dem 1%-Niveau sind (Typ
 A, B und C) — dann werden diese Messergebnisse aus der
 Auswertung herausgenommen — oder ob die Signifikanz
 nur auf dem 5%-Niveau gegeben ist (Typ a, b, und c) —
 dann werden diese Werte markiert und in der weiteren Be-
 rechnung berücksichtigt.

**Entsprechend den Empfehlungen der "VDLUFA FG Fut-
 termittel" werden C-Ausreißer nicht aus der Auswer-
 tung eliminiert (VDLUFA 2015).**

D-Ausreißer werden per Hand, ohne statistische Berech-
 nungen aus der Auswertung herausgenommen. Dazu gibt es dann
 entsprechende Anmerkungen im Text.

Die HORRAT-Zahl macht eine Aussage über die Güte des Ringversuchs. Dazu wird die Vergleichbarkeit relativ zum Mittelwert des Ringversuchs gesetzt und dann mit einer empirischen Verteilung verglichen. Streng genommen gilt die HORRAT-Zahl nur für chemisch eindeutig definierte Parameter (d.h. nicht für Konventionsmethoden) und auch nicht bei Mengenbestandteilen.

Die z-Werte wurden nach DIN 38402-45 berechnet. Die Toleranzgrenzen wurden mit $m \pm 2 * s_R$ bzw. $x_a \pm 2 * s_R$ bestimmt, wenn ein "wahrer Wert" den Proben zu geordnet wurde.

According to ISO 5725 single values are marked as A outliers, if these single values don't fit to the remaining values of that laboratory (type A).

All values from a single laboratory are marked as outliers, if the laboratory mean does not fit the mean across all labs (type B) or if the the standard deviations between single labs in a laboratory is significantly increased (type C).

For all types of outliers the test is done on a significance level of 1% (type A, B, C) – the samples are removed from the report – and on the 5% level (type a, b, c) – the data are retrieved in the report.

According to a recommendation of "VDLUF A FG Futtermittel" no C outliers are removed from the report (VDLUF A 2015).

D outliers are removed by hand, without a statistical test from the report. These decisions are stated in the text.

The HORRAT value makes a statement about the quality of the proficiency test. The reproducibility is calculated as a fraction of the mean in the proficiency test and compared to a empirical distribution. The HORRAT value is only valid for chemically defined parameter (i.e. not for conventional methods) and not for major components.

*The z scores are calculated according to DIN 38402-45. The tolerance levels were calculated with $m \pm 2 * s_R$ and $x_a \pm 2 * s_R$, if the samples were assigned a "true value".*

Verweise / Literature : DIN 38402-45 (2003): Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A45). DEV zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.

DIN ISO 13528 (2009): Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche. Beuth-Verlag, B.

